

# EUROPEAN PATENT OFFICE

## Patent Abstracts of Japan

PUBLICATION NUMBER : 09178723  
PUBLICATION DATE : 11-07-97

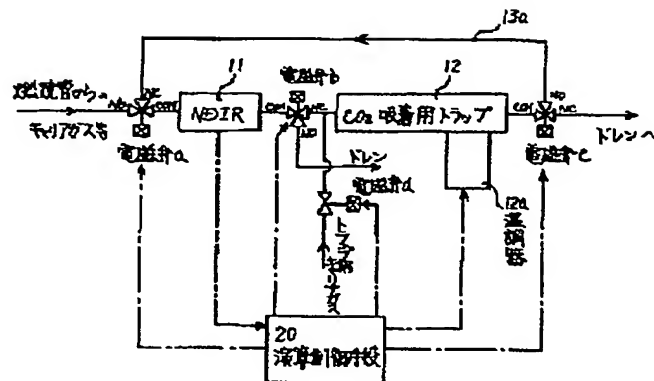
APPLICATION DATE : 26-12-95  
APPLICATION NUMBER : 07339579

APPLICANT : SHIMADZU CORP;

INVENTOR : TANAKA MINAKO;

INT.CL. : G01N 31/00 G01N 21/35 G01N 21/61  
G01N 33/18

TITLE : ALL ORGANIC CARBON METER



ABSTRACT : PROBLEM TO BE SOLVED: To reduce the amount of standard liquid used for calibration and still facilitate the handling of it in calibration.

SOLUTION: An operation control means 20 performs a normal TOC(total organic carbon) measurement by turning off all electromagnetic valves (a), (b), (c), and (d) and hence causing a combustion gas from a combustion pipe to flow to a drain from the electromagnetic valve (b) via an infrared gas analyzer 11. In the case of a calibration mode, by turning on the electromagnetic valves (a), (b), and (d) and turning off the electromagnetic valve (c), a path between the combustion pipe and the infrared gas analyzer 11 is broken, at the same time the infrared gas analyzer 11 and a trap 12 for adsorbing CO<sub>2</sub> are connected, and further the trap 12 for adsorbing CO<sub>2</sub> and the infrared gas analyzer 11 are connected via a bypass path 13a. By humidifying a temperature controller 12a in this state, CO<sub>2</sub> with a known quantity being trapped by the trap 12 for adsorbing CO<sub>2</sub> is eliminated and a calibration curve is constituted by a detection value which is successively detected by the infrared gas analyzer 11. The CO<sub>2</sub> with a known quantity passing through the infrared gas analyzer is sucked by the trap 12 for adsorbing CO<sub>2</sub> again.

COPYRIGHT: (C)1997,JPO

(51) Int.Cl. <sup>6</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
G 0 1 N 31/00			G 0 1 N 31/00	C
21/35			21/35	Z
21/61			21/61	
33/18			33/18	B

審査請求 未請求 請求項の数 1 O L (全 6 頁)

(21) 出願番号 特願平7-339579

(22) 出願日 平成7年(1995)12月26日

(71) 出願人 000001993

株式会社島津製作所

京都府京都市中京区西ノ京桑原町1番地

(72) 発明者 田中 美奈子

京都市中京区西ノ京桑原町1番地 株式会社  
島津製作所三条工場内

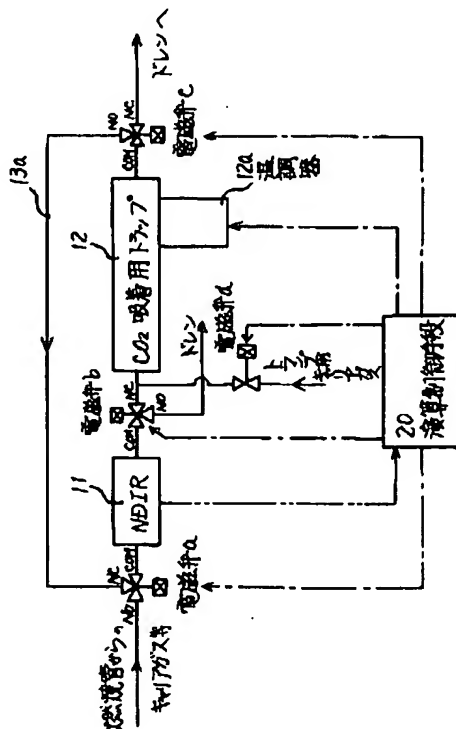
(74) 代理人 弁理士 西岡 義明

(54) 【発明の名称】 全有機炭素計

(57) 【要約】

【課題】 校正に用いる標準液の量を削減でき、しかも、校正時の取り扱い操作が容易な全有機炭素計を提供する。

【解決手段】 演算制御手段20は、電磁弁a, b, c, dすべてをOFFに設定することで、燃焼管4からの燃焼ガスが赤外線ガス分析計11を介して電磁弁bからドレンへ流れる状態とし、通常のTOC計測を行う。校正モードの場合、電磁弁a, b, dをONに、電磁弁cをOFFに設定することで、燃焼管4と赤外線ガス分析計11との経路を遮断すると共に、赤外線ガス分析計11とCO<sub>2</sub>吸着用トラップ12とを連通させ、さらに、CO<sub>2</sub>吸着用トラップ12と赤外線ガス分析計11とをバイパス通路13aを介して連通する状態とする。この状態で、温調器12aを加温することで、CO<sub>2</sub>吸着用トラップ12にトラップされている既知量x0のCO<sub>2</sub>を脱離し、赤外線ガス分析計11で逐一検出される検出値を用いて検量線を構成する。赤外線ガス分析計11を通過した既知量のCO<sub>2</sub>は再度CO<sub>2</sub>吸着用トラップ12に吸着される。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 水溶液試料中の全炭素をCO<sub>2</sub>に変換する酸化反応部と、前記酸化反応部で変換されたCO<sub>2</sub>を検出するCO<sub>2</sub>検出部とを備え、計測したCO<sub>2</sub>量から全有機炭素量を求める全有機炭素計において、予め吸着した既知量のCO<sub>2</sub>を脱離して前記CO<sub>2</sub>検出部へ供給すると共に、これにより前記CO<sub>2</sub>検出部から排出されたCO<sub>2</sub>を再度吸着するトラップ手段と、前記CO<sub>2</sub>検出部における前記脱離したCO<sub>2</sub>の検出結果から、CO<sub>2</sub>量を計測するための検量線を校正する演算手段と、を備えたことを特徴とする全有機炭素計。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、溶液試料中の全有機炭素(TOC)を測定する全有機炭素計(TOC計)に関する。

## 【0002】

【従来技術】近年、公害調査等のため、上下水道水、各種プラント用水、河川等の水中に含まれる有機炭素の計測が重要な項目の一つとなっており、かかる有機炭素の計測にはTOC計が用いられている。

【0003】TOC計は、主に、予めバブリング等により無機炭素(IC)が除去された溶液試料を燃焼管で燃焼させ、発生した二酸化炭素を測定することで直接TOC濃度を計測するものや、ICを含んだまま溶液試料を燃焼させ、計測された全炭素(TC)の測定値から、別途計測したICの測定値を差し引くことでTOC濃度を計測するもの等が知られている。

【0004】かかるTOC計では、周囲環境の経時的変化等による計測誤差をなくすため、必要に応じて検量線を校正する必要があるが、従来では、TOC濃度が既知である標準液を燃焼させることにより得られた検出値を用いてかかる検量線の校正がなされていた。

## 【0005】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、周囲環境の経時的変化等に影響しない高精度な計測を行うためには、少なくとも一日に一回のペースで検量線の校正動作を行う必要が生じるため、従来のTOC計では、頻繁に濃度計測を行う場合は、使用する標準液の量が增大する。

【0006】また、従来のTOC計では、校正動作の度に標準液の調製準備を行わなければならない、校正時の取り扱い操作が煩雑なものとなる。

【0007】そこで、本発明はかかる問題点を解消するため、校正に用いる標準液の量を削減でき、しかも、校正時の取り扱い操作が容易な全有機炭素計の提供を目的とする。

## 【0008】

【課題を解決するための手段】上記目的を達成するため

に、本発明は、水溶液試料中の全炭素をCO<sub>2</sub>に変換する酸化反応部と、前記酸化反応部で変換されたCO<sub>2</sub>を検出するCO<sub>2</sub>検出部とを備え、計測したCO<sub>2</sub>量から全有機炭素量を求める全有機炭素計であって、予め吸着した既知量のCO<sub>2</sub>を脱離して前記CO<sub>2</sub>検出部へ供給すると共に、これにより前記CO<sub>2</sub>検出部から排出されたCO<sub>2</sub>を再度吸着するトラップ手段と、前記CO<sub>2</sub>検出部における前記既知量のCO<sub>2</sub>の検出結果から、CO<sub>2</sub>量を計測するための検量線を校正する演算手段と、を備えたことを特徴とする。

【0009】前記トラップ手段に用いる材料は、モレキュラシーブス、ゼオライトであり、かかる材料を常温に保持することでCO<sub>2</sub>を吸着させ、常温より加熱することで、CO<sub>2</sub>の脱離を図ることを特徴とする。

【0010】また、加圧下でCO<sub>2</sub>を吸着させ、減圧してCO<sub>2</sub>の脱離を図るように構成してもよい。

## 【0011】

【発明の実施の形態】本発明の一実施例を図1～図5に基づいて説明する。

【0012】図1は本発明の一実施例である全有機炭素計の全体概略図であり、試料容器1内の水溶液試料は、バージガスによりバブリングされており、これにより水溶液試料中のIC(無機炭素)が放出される。

【0013】IC(無機炭素)が放出された水溶液試料は、ロータリバルブ6を介して一旦シリンジ7に吸引され、バルブが切り換えられたロータリバルブ6を介して溶液試料中のTC(全炭素)をCO<sub>2</sub>に変換する酸化反応部2に注出される。

【0014】酸化反応部2には酸化触媒が充填された燃焼管4と電気炉5が設けられ、溶液試料は試料注入部3を介してキャリアガスと共に燃焼管4に注入される。燃焼管4では、水溶液試料に含まれるTOC(全有機炭素)成分が燃焼によりCO<sub>2</sub>に変換された燃焼ガスとなり、濃度計測部10に供給される。濃度計測部10は、燃焼ガス中のCO<sub>2</sub>量を計測することで全有機炭素濃度を算出する。

【0015】標準試料容器8には、TOC濃度が既知の標準液が入れられており、必要に応じて、ロータリバルブ6を介して燃焼管4に供給される。

【0016】図2は、濃度計測部10の詳細図であり、赤外線ガス分析計11は、燃焼管4から供給された燃焼ガス中のCO<sub>2</sub>含有量に応じたCO<sub>2</sub>固有の吸収波長帯の赤外線強度を計測すると共に、演算制御手段20にその検出値を逐一出力する。

【0017】CO<sub>2</sub>吸着用トラップ12は、赤外線ガス分析計11の後段の管路に配設され、常温でCO<sub>2</sub>を吸着し、高温でCO<sub>2</sub>を脱離する性質を有するモレキュラシーブスやゼオライト等の材料を内部に充填し、温調器12aにより加温或いは冷却されることで、CO<sub>2</sub>の吸着或いは脱離を行う。

【0018】赤外線ガス分析計11の前段、赤外線ガス分析計11とCO<sub>2</sub>吸着用トラップ12間、及びCO<sub>2</sub>吸着用トラップ12の後段には、それぞれ電磁弁a、電磁弁b、及び電磁弁cが配設されており、また、CO<sub>2</sub>吸着用トラップ12にトラップ用キャリアガスを供給するための管路に電磁弁dが配設されている。

【0019】電磁弁aは、OFFの状態では燃焼管4と赤外線ガス分析計11を接続し、ONの状態ではバイパス管路13aと赤外線ガス分析計11とを接続する。電磁弁bは、OFFの状態では赤外線ガス分析計11をドレン側へ接続し、ONの状態では赤外線ガス分析計11をCO<sub>2</sub>吸着用トラップ12へ接続する。電磁弁cは、OFFの状態ではバイパス管路13aとCO<sub>2</sub>吸着用トラップ12を接続し、ONの状態ではCO<sub>2</sub>吸着用トラップ12をドレン側へ接続する。電磁弁dは、ONの状態ではトラップ用キャリアガスをCO<sub>2</sub>吸着用トラップ12に供給し、OFFの状態ではその供給を阻止する。

【0020】演算制御手段20は、赤外線ガス分析計11より逐一出力される検出値を所定時間積分して、予め求められた検量線を用いてCO<sub>2</sub>量を計測し、キャリアガスの流量等を考慮して、TOC（全有機炭素）濃度を算出すると共に、周囲環境の変化に対応するため、所定時間毎に検量線の校正を行う。また、検量線の校正時に、電磁弁a～電磁弁dの切り換え制御を行うと共に、温調器12aを介してCO<sub>2</sub>吸着用トラップ12を加温または冷却することで、予めトラップされている既知量のCO<sub>2</sub>の脱離或いはその吸着動作をコントロールする。

【0021】次に、本発明の作用を演算制御手段20の動作を示す図3のフローチャートに基づいて説明する。

【0022】まず、TOCの計測に先立って、電磁弁a、b、c、dすべてをOFFに設定することで、燃焼管4からの燃焼ガスが赤外線ガス分析計11を介して電磁弁bからドレンへ流れる状態とする（S1）。

【0023】次に、通常のTOC計測、すなわち、試料容器1内の水溶液試料を燃焼させ、燃焼ガスを赤外線ガス分析計11へ供給することで、赤外線ガス分析計11より逐一出力される信号を所定時間積分し、その積分結果から図4に示す検量線を用いてその時間内に通過したガス中のCO<sub>2</sub>量を求め、キャリアガスの流量等を考慮してTOC濃度を算出する（S2）。

【0024】そして、校正モードとする指示があった場合、電磁弁a、b、dをONに、電磁弁cをOFFに設定することで、燃焼管4と赤外線ガス分析計11との経路を遮断すると共に、赤外線ガス分析計11とCO<sub>2</sub>吸着用トラップ12とを連通させ、さらに、CO<sub>2</sub>吸着用トラップ12と赤外線ガス分析計11とをバイパス通路13aを介して連通する状態として、校正モードに入る（S3、S4）。なお、校正モードとするための指示は、操作者が適宜行ってもよいが、タイマーなどを設け

て所定時間毎に自動的に指示を出すようにしてもよい。ここで、電磁弁cは、CO<sub>2</sub>吸着用トラップ12に吸着されたCO<sub>2</sub>を廃棄する場合にONとなり、通常の校正動作や、濃度計測時には、OFFの状態に保持される。

【0025】この状態で、温調器12aを加温し、CO<sub>2</sub>吸着用トラップ12にトラップされている既知量x0のCO<sub>2</sub>を脱離し、脱離したCO<sub>2</sub>をトラップ用キャリアガスと共に赤外線ガス分析計11に送り出し（S5）、赤外線ガス分析計11で逐一検出される検出値の積分値y1を算出する。ここで、校正前の検量線においてCO<sub>2</sub>量x0に相当する積分値がy0とすると、校正前の検量線にy1/y0を乗算したものを校正後の検量線として用いる（S6）。

【0026】そして、これらS1～S6の動作を繰り返し行うことにより、検量線の校正動作時に、予めCO<sub>2</sub>吸着用トラップ12に吸着しておいた既知量のCO<sub>2</sub>を繰り返し使うことができるため、煩雑な標準試料の調製作業が不要になると共に、電磁弁の切り換え及び温調器における加温という簡単な操作で検量線の校正ができるため、装置の取り扱いが簡単になる。

【0027】上述した実施例では、CO<sub>2</sub>吸着用トラップ12にトラップされたCO<sub>2</sub>の吸着及び脱離を温調器を介して加温することにより行ったが、CO<sub>2</sub>吸着用トラップ12内を加圧することでCO<sub>2</sub>の吸着を行い、減圧することでトラップされたCO<sub>2</sub>の脱離を行ってもよい。かかる場合、上述した実施例で、温調器12aに換えて、加減圧器を用いて同様に制御すればよい。

【0028】なお、CO<sub>2</sub>吸着用トラップ12でCO<sub>2</sub>が脱離されるスピードは、校正動作毎に異なるものと考えられるが、赤外線分析計11を通過するCO<sub>2</sub>の絶対量が一定である場合は、図5a、bに示されるように、斜線で示される部分の積分値は常に一定となり、脱離されるスピードに拘わらず、一定の積分値が得られることとなる。

【0029】また、CO<sub>2</sub>吸着用トラップ12で脱離したCO<sub>2</sub>は、赤外線ガス分析計11を通過した後、再度CO<sub>2</sub>吸着用トラップ12で吸着されることとなるが、そのためには、CO<sub>2</sub>吸着用トラップ12を加温し、CO<sub>2</sub>が完全に脱離するまでのおおよその時間を予め把握しておき、その時間経過後、温調器12aでの加温を停止することにより、又は、温調器12aを介して冷却することにより、CO<sub>2</sub>吸着用トラップ12を常温に戻すようにすればよい。かかる場合、CO<sub>2</sub>は速やかに脱離するため、脱離したCO<sub>2</sub>が重複して赤外線ガス分析計11で検出されることによる検出誤差が問題となることはない。

【0030】さらに、CO<sub>2</sub>吸着用トラップ12に既知量のCO<sub>2</sub>を吸着させるには、TOC計測動作に先立って、TOC濃度が既知の標準液を燃焼させ、その燃焼ガスをCO<sub>2</sub>吸着用トラップ12に供給すればよい。

## 【0031】

【発明の効果】本発明によれば、予め既知量のCO<sub>2</sub>を吸着したトラップ手段を用いて、CO<sub>2</sub>の脱離及び吸着を繰り返し行い、脱離したCO<sub>2</sub>により検量線の校正を行うように構成したため、煩雑な標準試料の調製作業が不要になると共に、簡単な操作で検量線の校正が出来るため、装置の取り扱いが簡単になる。

## 【図面の簡単な説明】

【図1】本発明にかかる全有機炭素計の全体概略図である。

【図2】本発明にかかる濃度計測部を示した詳細図である。

【図3】本発明にかかる演算制御手段の動作を示すフローチャートである。

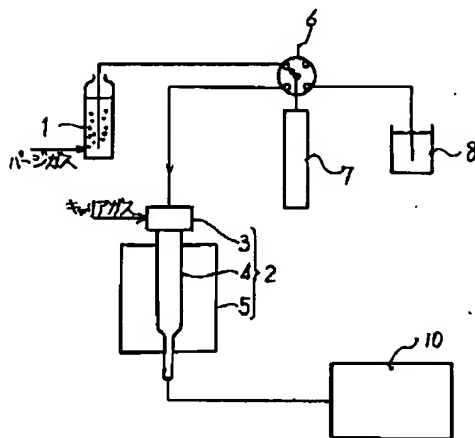
【図4】濃度計測に用いる検量線を示す図である。

【図5】検量線校正時に赤外線ガス分析計から出力される検出値を示す図である。

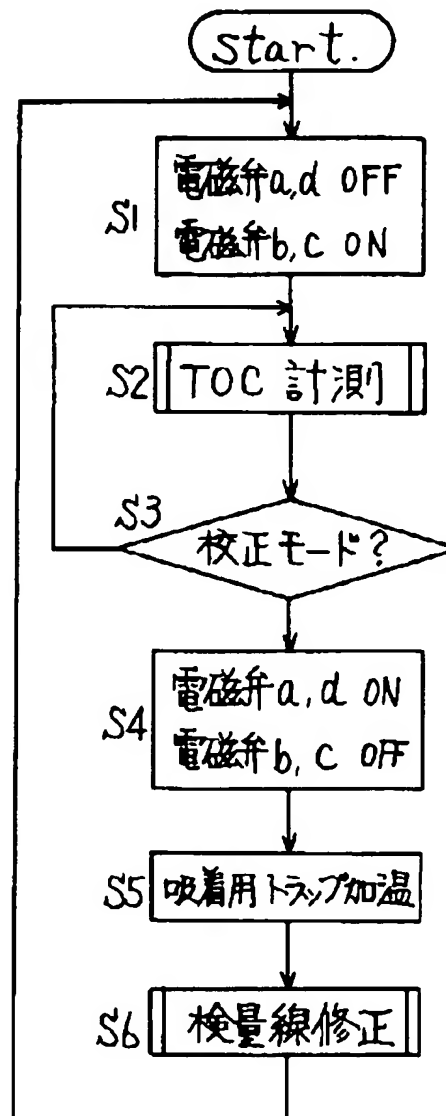
## 【符号の説明】

- 1 . . . . . 試料容器
- 2 . . . . . 酸化反応部
- 3 . . . . . 試料注入部
- 4 . . . . . 燃焼管
- 5 . . . . . 電気炉
- 6 . . . . . ロータリバルブ
- 7 . . . . . シリンジ
- 8 . . . . . 標準液試料
- 10 . . . . . 濃度計測部

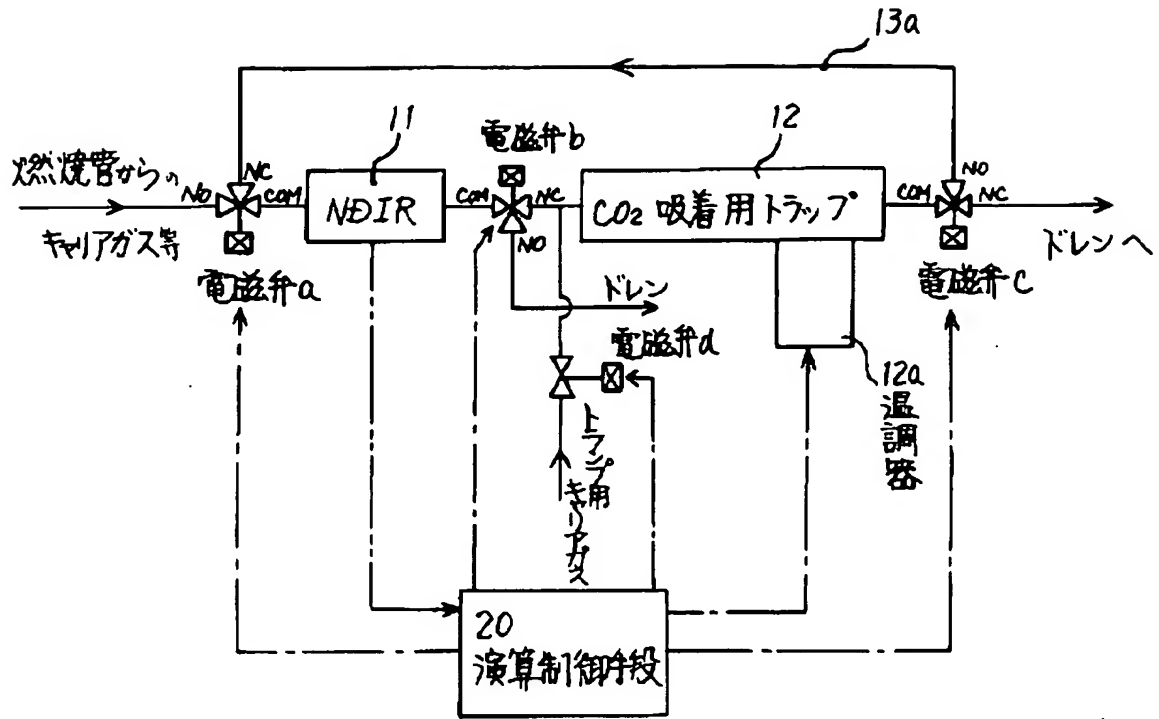
【図1】



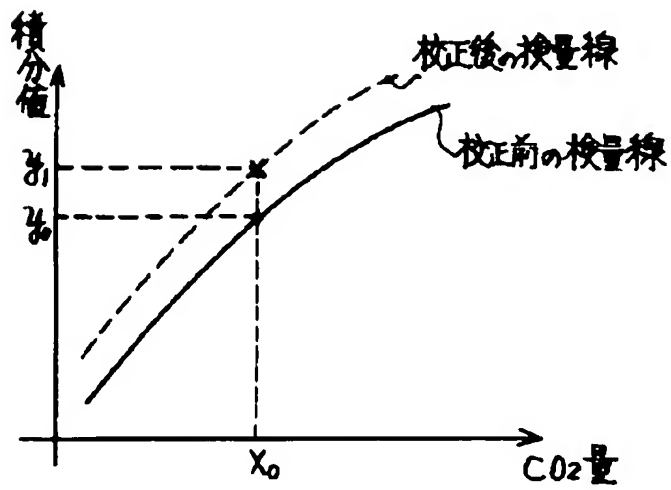
【図3】



【図2】



【図4】



【図5】

